

平成 2 8 年 6 月 1 日現在

機関番号： 3 2 6 6 5

研究種目： 若手研究(B)

研究期間： 2014 ~ 2015

課題番号： 2 6 8 6 1 6 5 7

研究課題名（和文）高強度セラミックスの接着におけるユニバーサルプロトコルの確立

研究課題名（英文）Establishment of the universal protocol in the adhesive of high-strength ceramics

研究代表者

中山 大介（NAKAYAMA, Daisuke）

日本大学・歯学部・助教

研究者番号： 5 0 6 0 8 7 0 0

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 1,700,000 円

研究成果の概要（和文）： 酸化ジルコニウム（以下ジルコニア）は高い機械的強度と優れた生体親和性を有することから、補綴装置のフレーム材料として臨床応用されている。本研究では、ジルコニアに対する機械化学的表面処理の違いがレジンとの接着耐久性におよぼす影響を検討し、最適な表面処理方法を探索することを目的とした。機械化学的表面処理がジルコニアとMMA-TBBレジンとのせん断接着強さにおよぼす影響について検討した。

ジルコニアに対して、アルミナブラスト処理またはシリカコーティング後に、機能性モノマーとしてリン酸エステル系モノマーとシランを含有するプライマーを塗布する表面処理方法が接着耐久性において最も優れていた。

研究成果の概要（英文）： This study aimed to evaluate the effect of surface treatments on bond strength of a tri-n-butylborane initiated resin (MMA-TBB) bonded to zirconia. Zirconia disks were either airborne-particle abraded with alumina or silica-coated. The disks were thereafter primed with one of the following materials: phosphate-silane, phosphate, or silane. The specimens were bonded with the MMA-TBB. Shear bond strength was determined both before and after thermocycling.

Bond strength of unprimed zirconia (control) was not affected by the surface roughness of each adherend. Priming with phosphate was effective for bonding alumina-blasted zirconia. Priming with silane was effective for bonding silica-coated zirconia. Priming effect of the phosphate-silane was superior to that of silane alone for bonding silica-coated zirconia. Bond strength to zirconia is influenced by a combination of the specific functional monomer and the surface modification performed rather than the material surface roughness.

研究分野： 医歯薬学

キーワード： 接着 ジルコニア セラミックス プライマー

1. 研究開始当初の背景

酸化ジルコニウムおよび酸化アルミニウムを主成分としたセラミックスを用いた修復は、今日では各製造者により、支台歯形成や材料の取り扱いのプロトコルが作成され、臨床において金属酸化物を主成分としたセラミックスが使用される環境が整っているように思われる。しかしその一方で、金属酸化物を主成分としたセラミックスに対する接着術式は確立されていないのが現状である。二次齲蝕の防止だけでなく、金属酸化物を主成分としたセラミックスの優れた機械的強度を生かすには、支台歯と補綴装置を接着により一体化することが必須であり、誤った接着操作は築盛陶材の破壊や補綴物の脱落を招く危険性があることから、金属酸化物を主成分としたセラミックスに対する接着術式の確立は急務である。

金属酸化物を主成分としたセラミックスは、酸およびアルカリに対して高い抵抗性を示す。このような化学的安定性により、口腔内という過酷な環境下でも長期的な安定性を示すが、シリカを主成分とするセラミックスに有効であったフッ化水素酸およびシランカップリング剤による表面処理が困難であるとされている。国外では Rocatec (3MESPE) などを用いてセラミックスの表面を改質して接着効果を得る方法が紹介されているが、接着耐久性に関しては信頼性に劣ると報告されている。近年では SIE テクニックなどが研究されているが専用の器機を用いるなど煩雑な方法が多く、臨床に用いることは困難である。

代表者は、プライマーによる表面処理に着目し、酸化ジルコニウムおよび酸化アルミニウムの接着に関する研究を行い、以下のような結果を得ている。

(1) トリブチルホウ素重合開始型メタクリルレジンによる酸化ジルコニウムの接着においては、疎水性リン酸エステル 10-メタクリロイルオキシデシルジハイドロジェンフォスフェート (以下 MDP) による表面処理が有効であることを報告した。

(2) アクリルレジンによる酸化アルミニウムの接着においては、疎水性リン酸エステル系モノマーによる表面処理が有効であることを報告した。

(1) および (2) において酸化ジルコニウムおよび酸化アルミニウムの接着促進効果に有効な機能性モノマーを明らかにするとともに、(2) においては市販製品であるアクリルレジンとの接着に機能性モノマーを用いることが有効であることを明らかとし、臨床現場でも応用可能であることが示唆された。近年では 1 液型のプライマーに複数の機能性モノマーを含有するプライマーや、装着材料に機能性モノマーを含有するセルフアドヒーズセメントの開発が進んでおり、機能性モノマーの相互作用を明らかにする必要がある。また、プライマーの開発は日

本における研究が進んでおりプライマーの有効性を国内外に発信することが必要かつ可能であると考えられる。

以上のことを踏まえ、本研究では金属酸化物の接着耐久性を改善し、口腔内で長期間機能できる接着システムを確立することを目的とし、プライマーの組成、表面処理法、装着材料、術式等について検討を行った。

2. 研究の目的

セラミックスの機械的強度を生かすには支台歯と補綴装置を接着により一体化することが必須であるが、臨床場においては各臨床歯科医師がそれぞれの判断で接着操作を行っているのが現状であり、接着術式が確立されていないのが現状である。

本研究では酸化ジルコニウムおよび酸化アルミニウムといった金属酸化物を主成分とした高強度セラミックスの接着におけるユニバーサルプロトコルの確立を目的とする。

本研究においては研究期間内に以下のことを明らかにすることにより、金属酸化物の接着に有効な接着システムを提示することを目指す。

(1) 金属酸化物に対する 1 液型酸性プライマーに含有される機能性モノマーの接着促進効果および相互作用を検討する。

(2) 初期接着強さおよび接着耐久性の評価を行い、接着耐久性の向上に有効な方法を検討する。

(3) 装着材料として、重合開始剤系および組成の異なる材料を使用することで、機能性モノ

マーと装着材料との相互作用を検討し、有効な接着システムを検討する。

以上の結果を踏まえ、高強度セラミックス修復時の接着ユニバーサルプロトコルを提唱する。

3. 研究の方法

(1) 接着試料の作製条件

被着体として、高強度セラミックスであるジルコニア (カタナ、クラレノリタケデンタル) 円形平板試料を用いた。

(2) 機械的表面処理法

機械的表面処理材として粒径 50-70 μm の酸化アルミニウム (ハイアルミナ、松風) 粒径 110 μm の酸化アルミニウム (ロカテック サンド プレ、3M ESPE) さらにシリカをコーティングした粒径 110 μm の酸化アルミニウム (ロカテック サンド プラス、3M ESPE) を採用した。

(3) プライマーの選択

化学的表面処理剤としてクリアフィルセラミックプライマー (以下 CP、クラレノリタケデンタル) アロイプライマー (以下 AP、クラレノリタケデンタル) もしくはエスベジル (以下 ES、3M ESPE) を使用した。機能性モノマーとして CP は MDP とメタクリロキシ

プロピルトリエトキシシラン(以下 MPTS)を含む。AP は MDP と 6-(4-ビニルベンジル-*n*-プロピル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオンを含む。ES は MPTS を含む。

(4) 装着材料の選択

装着材料として機能性モノマーを含まないトリ-*n*-ブチルホウ素重合開始型アクリルレジン(MMA-TBB レジン)を使用した。

(5) 接着試験の実施と結果解析

接着試験としてせん断接着試験を選択し、ISO/TR11405 に準じて行った。各種機械的表面処理法およびプライマーを組み合わせ、実験系を構築した。

ジルコニア円形平板試料を耐水研磨紙 #800 にて注水研磨後、アルミナブラスト処理(以下 HAL、ハイアルミナ、松風)もしくはトライボケミカル処理(以下 ROC、ロカテックシステム、3M ESPE)を行った。処理後、内径 5 mm のマスキングテープで接着面積を規定し CP、AP、もしくは ES を製造者指示に従い塗布した。プライマー処理は、未処理(以下 UP)を含め計 4 条件とした。接着面にステンレス鋼製(SUS303)リングを設置し、MMA-TBB レジンを筆積み法により充填した。

(6) 接着耐久試験の実施と結果解析

接着試験体は 37 の精製水中に 24 時間保管し、熱衝撃試験装置を用いて水中熱サイクル(5-55 各 1 分間)0 回(以下 Tc0)もしくは 10,000 回(以下 Tc10,000)を負荷後、接着界面の剥離抵抗性すなわち接着耐久性を評価した。

(7) 表面観察および粗さ測定

サンドブラスト後およびせん断接着試験後の破断面の観察は、走査電子顕微鏡(以下 SEM)を用いて行った。さらにサンドブラスト後の試料に対し、表面粗さ(Ra)および三次元形状の測定を行った。

4. 研究成果

せん断接着強さの結果は、Tc0-HAL 群において CP と AP が最も高い値を示し、UP は最も低い値を示した。Tc10,000-HAL 群において CP は最も高い値を示し、UP と ES は最も低い値を示した。Tc0-ROC 群において CP は最も高い値を示し、UP は最も低い値を示した。Tc10,000-ROC 群において CP は最も高い値を示し、UP は最も低い値を示した。また 2 条件間におけるせん断接着強さの比較において、Tc10,000-HAL-AP と Tc10,000-ROC-ES、Tc10,000-HAL-AP と Tc10,000-ROC-AP、また Tc10,000-HAL-ES と Tc10,000-ROC-ES の各々で有意差を認めた。

SEM 観察では、注水研削したジルコニア表面には耐水研磨紙による研削の擦過痕が認められた。HAL と ROC 処理後のジルコニア表面には粗造化した構造が認められた。Tc10,000-HAL-UP と ES は HAL 処理を行ったジルコニア表面と似た界面破壊が認められた。

Tc10,000-HAL-CP と AP はジルコニア表面の一部にレジンが確認でき、凝集破壊が認められた。

表面粗さの測定結果において、ROC 群は最も高い値を示し、また対照群は最も低い値を示した。

三次元形状測定において、対照群は最も滑らかな形状を示し、ROC 群は最も荒い形状を示した。また、対象群は耐水研磨紙による研削の擦過痕が認められた。さらに、HAL 群および ROC 群はサンドブラスト処理による凸凹に粗造化された形状が確認された。

本研究の結果より、機械化学的表面処理がジルコニアと MMA-TBB レジンとのせん断接着強さにおよぼす影響について検討し、以下の結論を得た。

(1) ジルコニアに対して、アルミナブラスト処理またはシリカコーティング後に、機能性モノマーとしてリン酸エステル系モノマー(MDP)とシラン(MPTS)を含有するプライマーを塗布する表面処理方法が接着耐久性において最も優れている。

(2) アルミナブラスト処理したジルコニア表面と MDP との結合は、シリカコーティングされたジルコニア表面と酸によって活性化された MPTS との結合よりも接着耐久性において優れている。

(3) シランカップリング剤を活性化させる酸として、MDP はエスペジルに含まれる酸よりも効果的である。

(4) ジルコニアのせん断接着強さに与える要因として機械化学的表面処理の最適な組み合わせは被着体の表面粗さよりも強い影響を与える。

本研究では、補綴装置の臨床成績と密接に関連していると考えられている接着耐久性の評価を目的としたが、比較的明確な結果が得られた。本研究では、機械的表面処理およびプライマーに含まれる機能性モノマーの効果を耐久性に着目し評価することにより、より臨床成績と関連した知見が得られたものと思われる。

以上の成果の一部は、関連学会において発表を行い、下に列記した。さらに研究成果をまとめ、現在、国際的な関連雑誌に投稿中である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 4 件)

赤澤伸隆、小泉寛恭、中山大介、野川博史、岡崎智世、渡部悠介、浅野澄明、川本善和、庄司 力、松村英雄、ジルコニア表面処理の違いがメタクリルレジンとの接着耐久性に及ぼす影響、平成 27 年度日本補綴歯科学会東京支部学術大会、平成 27 年 11 月 2

9 日発表、東京医科歯科大学 M & D ホール
(東京都文京区)

岡崎智世、中山大介、小泉寛恭、二瓶智
太郎、松村英雄、シランカップリング剤が二
酸化ケイ素とアクリルレジンとの接着耐久
性に及ぼす影響、第 66 回日本歯科理工学会
学術大会、平成 27 年 10 月 3 日、タワーホ
ール船堀(東京都江戸川区)

赤澤伸隆、小泉寛恭、中山大介、野川博
史、平場晴斗、松村英雄、ジルコニアに対す
る物理的および化学的表面処理が接着耐久
性に及ぼす影響、第 67 回日本大学歯学会総
会・学術大会、平成 27 年 5 月 17 日、日本
大学歯学部大講堂(東京都千代田区)

平場晴斗、小泉寛恭、中山大介、野川博
史、佐伯 修、松村英雄、多目的プライマー
が金合金の接着耐久性に及ぼす影響、第 67
回日本大学歯学会総会・学術大会、平成 27
年 5 月 17 日、日本大学歯学部大講堂(東京
都千代田区)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年月日：

国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中山 大介 (NAKAYAMA, Daisuke)

日本大学・歯学部・助教

研究者番号：50608700

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：